

УДК 530.18:535

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ МЕТАМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ САПФИРА С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА

*А.Л. Степанов*

### Аннотация

Исследованы нелинейно-оптические характеристики метаматериала на основе сапфира, содержащего ионно-синтезированные наночастицы меди и серебра. Измерения проводились методом  $z$ -сканирования при оптическом отражении на длине волны 1064 нм пикосекундного Nd:YAG лазера (55 пс). Определены значения нелинейных коэффициентов преломления и действительных частей нелинейной восприимчивости третьего порядка композиционных метаматериалов. Показано, что нелинейная рефракция в образцах обусловлена оптическим эффектом Керра.

**Ключевые слова:** металлические наночастицы, наноматериалы, оптоэлектроника, нелинейная рефракция и поглощение,  $z$ -сканирование, ионная имплантация.

---

### Введение

По экспертным оценкам темпы развития микроэлектроники за счет миниатюризации полупроводниковых микрокомпонент в условиях постоянно совершенствующейся технологической базы будут сохранены лишь в течение нескольких десятков лет [1]. Ограничения возникают вследствие естественных физико-химических причин, присущих полупроводниковым материалам и обусловленных рядом проблем, таких, как избыточное выделение тепла, приводящее к нарушению функционирования микроустройств, а также пониженная пропускная способность при передаче данных электрическим сигналом. Дальнейшие пути развития и совершенствования современной электроники связываются с поиском новых фотонных метаматериалов [2] и созданием на их основе комбинированных оптоэлектронных наноустройств, функционирующих в поле ультрабыстрого импульсного лазерного излучения. В частности, использование оптических волноводов вместо металлических проводников позволит повысить пропускную способность при передаче данных на несколько порядков, а также снизить общее потребление энергии и выделение тепла.

Ключевыми элементами волноводных систем являются нелинейно-оптические переключатели, модуляторы и ограничители светового сигнала, обеспечивающие управление оптическим потоком за счет эффектов нелинейной рефракции и нелинейного поглощения при временах импульсного лазерного воздействия порядка пико- или фемтосекунд. Необходимые нелинейно-оптические компоненты могут быть созданы на основе фотонных метаматериалов с металлическими наночастицами (МН) [2, 3]. Фотонные среды с МН представляют дополнительный интерес при использовании во внутрирезонаторных элементах для синхронизации мод лазера, поскольку они обладают способностью к нелинейному насыщенному поглощению.

Кроме того, метаматериалы с МН перспективны для создания высокоэффективных оптических сенсорных устройств вследствие высокой химической реакционной способности ряда металлов. Коллективное возбуждение электронов проводимости МН под действием электромагнитной световой волны, так называемый поверхностный плазмонный резонанс (ППР) [4], стимулирует в частицах различные оптические резонансные явления в широком спектральном диапазоне, например, приводит к появлению селективного ППР-поглощения, а также вызывает разнообразные нелинейно-оптические эффекты.

Среди множества методов, разработанных для синтеза МН в различных матрицах, наиболее предпочтительным является метод ионной имплантации. Это связано с тем, что ионная имплантация является базовым процессом в технологии производства интегральных микросхем и процессоров, а также широко применяется при создании оптических волноводов [5]. Поэтому метод ионного синтеза метаматериалов с МН можно относительно легко интегрировать в существующую технологическую базу. Используя ионную имплантацию непосредственно для синтеза МН, удастся достигнуть высоких значений фактора заполнения металлом облучаемой матрицы за счет принудительного внедрения атомов металла в облучаемую подложку с концентрацией выше его равновесного предела растворимости, а потому следует ожидать эффективного проявления нелинейно-оптического отклика метаматериалов с МН.

Таким образом, оптические метаматериалы с МН представляют как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку они перспективны для применения в современных отраслях оптоэлектроники и только зарождающихся отраслях прикладной нанооптики. В связи с этим изучение нелинейно-оптических свойств МН в ближнем ИК-диапазоне для телекоммуникации и волноводных лазеров является актуальной задачей, которой и посвящено данное исследование. Следует также отметить, что изучение нелинейно-оптических свойств твердотельных метаматериалов с МН на практике ранее не проводилось.

### 1. Методика эксперимента

В качестве подложки для формирования композиционного метаматериала использовался сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), который не проявляет заметных нелинейно-оптических свойств. Наночастицы меди были получены имплантацией с энергией 40 кэВ, дозой  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и с различными значениями плотности тока в ионном пучке 2.5 и 12.5 мкА/см<sup>2</sup>. Наночастицы серебра синтезированы при фиксированных дозах  $3.75 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с энергией 30 кэВ, а плотность тока составляла 3, 6 и 10 мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась на ускорителе Wikham (Univ. of Sussex, UK). Детали методики ионного синтеза МН в диэлектриках приведены в работе [6]. Глубина залегания МН в сапфире для данных энергий имплантации не превышала  $\sim 40$  нм. Как следует из электронно-микроскопических наблюдений, для данных условий имплантации типичный размер ионно-синтезированных наночастиц меди и серебра в сапфире лежит в диапазоне от  $\sim 2$  до 20 нм. Измерение оптического отражения образцов проводилось на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 19. Формирование МН подтверждается появлением в оптических спектрах отражения имплантированного сапфира широких селективных полос в спектральной области от 350 до 900 нм, возникающих вследствие эффекта ППР в наночастицах меди и серебра.

Для измерения нелинейно-оптических характеристик материалов с МН была использована установка  $z$ -сканирования по отражению (рис. 1) с Nd:YAG лазером, генерирующим импульсы длительностью 55 пс на длине волны 1064 нм.

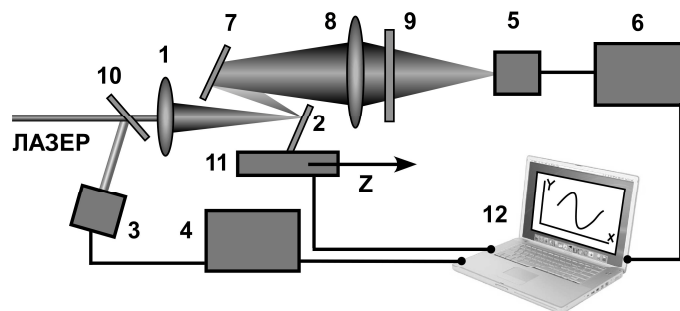


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по  $z$ -сканированию при отражении: 1 и 8 – фокусирующие линзы; 2 – образец; 3 и 5 – фотодиоды; 4 и 6 – цифровые вольтметры; 7 – поворотное зеркало; 9 – нейтральный фильтр; 10 – оптический делитель; 11 – микрометрический стол, 12 – компьютер

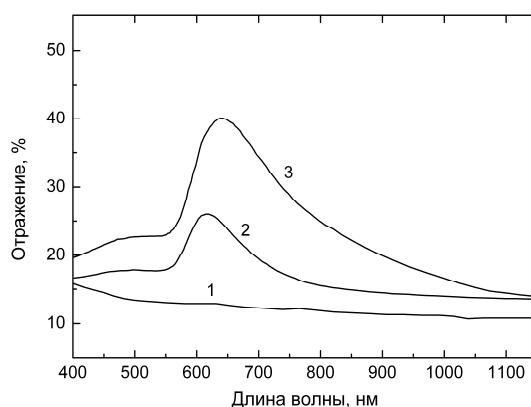


Рис. 2. Спектры отражения необлученного (1) и имплантированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ионами меди с энергией 40 кэВ, дозой  $10^{17}$  и различными значениями ионного тока: 2.5 мкА/см<sup>2</sup> (2) и 12.5 мкА/см<sup>2</sup> (3)

Для исключения влияния тепловых нелинейных эффектов в образце частота следования импульсов не превышала 2 Гц. Угол падения лазерного луча на образец составлял  $29^\circ$ . Во время эксперимента лазерное излучение фокусируется длиннофокусной линзой (1) в некоторой точке, а образец (2) плавно перемещается через фокус вдоль оптической оси  $z$ . Изменение интенсивности лазерного излучения, отраженного от поверхности образца, и возникающая вследствие этого оптическая нелинейность в метаматериале оказываются тем сильнее, чем ближе положение образца к фокусу линзы, где интенсивность лазерного излучения максимальна. Интенсивность сигнала, отраженного от образца  $I_{\text{ref}}$ , нормировалась к сигналу от падающего излучения лазера  $I_0$ . Регистрируемые экспериментальные зависимости от положения образца по оси  $z$  выражались в виде нормализованного отражения  $R(z) = I_{\text{ref}}/I_0$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

Оптические спектры образцов  $\text{Cu}:\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 2. На данных спектрах отчетливо видны селективные полосы ППР-отражения при 610 и 650 нм. Как было показано ранее в работе [7], для образца с МН, ионно-синтезированными

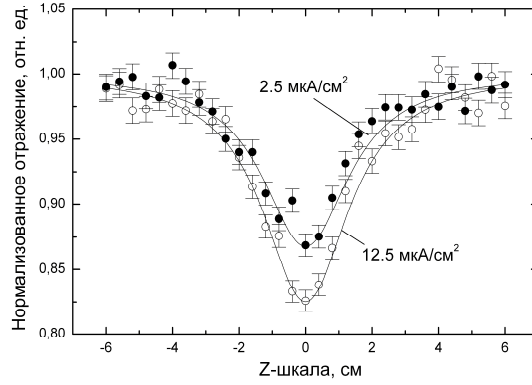


Рис. 3. Зависимость нормализованного отражения для образцов  $\text{Cu:Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных ионной имплантацией с различными значениями плотности тока в ионном пучке. Сплошными линиями показаны расчетные кривые. Интенсивность лазерного излучения составляла  $7.7 \cdot 10^9 \text{ Вт/см}^2$

при более высокой плотности тока в ионном пучке, максимум ППР-отражения находится в более длинноволновой области спектра, что говорит о формировании более крупных наночастиц.

Выражение для интенсивности нелинейного излучения, отраженного от поверхности образца, можно записать в следующем виде [8]:

$$I_R(z) = I_0 [R_0 V_0^{-1}(z) + R_1(\theta)(n_2 - ik_2)I(z)V_1^{-1}(z)(1 - ix')]^2. \quad (1)$$

Здесь  $R_0$  – коэффициент линейного отражения,  $V_m(z) = g(z) - ib/b_m$ ,  $g(z) = b/b_0 x$ ,  $b$  – расстояние от образца до фотодиода,  $b_m = kw_{m0}^2/2$ ,  $\omega_{m0}^2 = w^2(z)/(2m+1)$ ,  $w^2(z) = w^2(1+x^2)$ ,  $x' = z/z_0$ ,  $z_0 = kw_0^2/2$  – дифракционная длина пучка,  $w_0$  – радиус лазерного пучка в перетяжке,  $z$  – положение образца по  $z$ -шкале. Величина  $R_1$  выражает относительное изменение в отражении:

$$R_1(\theta) = \frac{2n_0^3 \cos(\theta) - 4n_0 \cos(\theta) \sin^2(\theta)}{n_0^4 \cos^2(\theta) - n_0^2 + \sin^2(\theta)} [n_0^2 - \sin^2(\theta)]^{-1/2}, \quad (2)$$

где  $\theta$  – угол падения излучения. Подставляя параметры, представленные выше, в уравнение (1), получается следующее выражение для  $R(z)$ :

$$R(z, \theta) = 1 - \frac{(4R_1(\theta)/R_0)I_0 k_2 x'}{(x'^2 + 9)(x'^2 + 1)} + \frac{(2R_1(\theta)/R_0)I_0 n_2 (x'^2 + 3)}{(x'^2 + 9)(x'^2 + 1)} + \frac{(R_1(\theta)/R_0)^2 I_0^2 (n_2^2 + k_2^2)}{(x'^2 + 9)(x'^2 + 1)}, \quad (3)$$

где первый член в правой части ответственен за нелинейное поглощение, второй – за нелинейную рефракцию, а третий характеризует их совместное влияние.

Экспериментальные и расчетные зависимости  $R(z)$ , соответствующие образцам  $\text{Cu:Al}_2\text{O}_3$ , приведены на рис. 3. Полученные зависимости  $R(z)$  имеют вид симметричного относительно точки  $z = 0$  колокола, что указывает на проявление в метаматериале самодефокусировки, то есть наличие отрицательного  $n_2$ . Оптические нелинейности в экспериментах по отражению для неимплантированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не наблюдались. Поэтому можно заключить, что регистрируемые на рис. 3 нелинейные эффекты обусловлены наличием в сапфире наночастиц меди.

Табл. 1

Нелинейно-оптические свойства композиционных метаматериалов с ионно-синтезированными МН, измеренные на длине волны 1064 нм

Образец	Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Ионная доза, 10 <sup>17</sup> ион/см <sup>2</sup>	$n_2$ , 10 <sup>-8</sup> ед. СГСЭ	$\text{Re } \chi^{(3)}$ , 10 <sup>-9</sup> ед. СГСЭ
Cu:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	1.0	-3.75	-1.0
Cu:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	1.0	-4.96	-1.4
Ag:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3.75	3.40	0.9
Ag:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	3.75	3.89	1.1
Ag:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	3.75	5.36	1.5

Моделирование  $R(z)$  зависимостей согласно уравнению (3) и сопоставление их с экспериментальными данными позволили численно оценить величины  $n_2$  и  $\text{Re } \chi^{(3)}$  в каждом из образцов Cu:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1). Расчетные зависимости показаны на рис. 3 сплошными линиями. Из анализа результатов следует, что образцам с большим содержанием металла (наночастиц меди) соответствуют более высокие значения  $n_2$  и  $\text{Re } \chi^{(3)}$ .

На рис. 4 приведены спектры линейного оптического отражения для метаматериалов Ag:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных при различных условиях имплантации. Как видно из рисунка, все имплантированные образцы характеризуются наличием в видимой области спектра широкой селективной полосы ППР-отражения наночастиц серебра с максимумом вблизи  $\sim 450$  нм, которая слегка увеличивается по интенсивности для образцов, полученных при более высоких значениях ионного тока. Наблюдаемое на спектрах резкое увеличение интенсивности отражения в коротковолновой области, начиная  $\sim 380$  нм вне полосы ППР, обусловлено поглощением света матрицей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и межзонными переходами в МН [4, 5]. Как и в случае образцов Cu:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, повышение плотности тока в ионном пучке при имплантации ионами серебра с фиксированной дозой ведет к увеличению доли металлической фазы в сапфире, что и проявляется в повышении интенсивности отражения (рис. 4). Поскольку спектральное положение максимума ППР-полосы отражения при этом практически не изменяется, то можно заключить, что повышение ионного тока в данных условиях имплантации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ведет лишь к небольшому увеличению концентрации МН, но не к изменению их размеров.

На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные зависимости  $R(z)$  образцов Ag:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при интенсивности лазера  $I_0 = 4.33 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Форма кривой  $R(z)$  для всех образцов выглядит в виде обращенного вершиной вверх колокола, симметричного относительно  $z = 0$ , что указывает на явление самофокусировки и положительный знак  $n_2$ . Отметим, что интенсивность в максимуме колокола выше для образцов, имплантированных при больших значениях ионного тока, то есть для метаматериалов с более высоким содержанием металлического серебра. Полученные значения  $n_2$  и  $\text{Re } \chi^{(3)}$  для Ag:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в табл. 1, из которой следует, что образцам с большим содержанием МН серебра соответствуют более высокие значения  $n_2$  и  $\text{Re } \chi^{(3)}$ .

Как известно, в средах, где проявляются резонансные оптические электронные переходы, знак  $n_2$  (знак нелинейности) определяется знаком отстройки частоты излучения лазера  $\omega_{i0}$  ( $i$  – степень кратности) от частоты резонанса в среде [8]:

$$\Delta\omega_{i0} = \omega_{i0} - \omega_p \sim -1/n_2, \quad (4)$$

где  $\omega_p$  в данном случае соответствует частоте ППР в МН. Для исследуемых образцов сапфира с МН  $\omega_p$  равны 16393–15384 см<sup>-1</sup> ( $\sim 610$ –650 нм, рис. 2) для

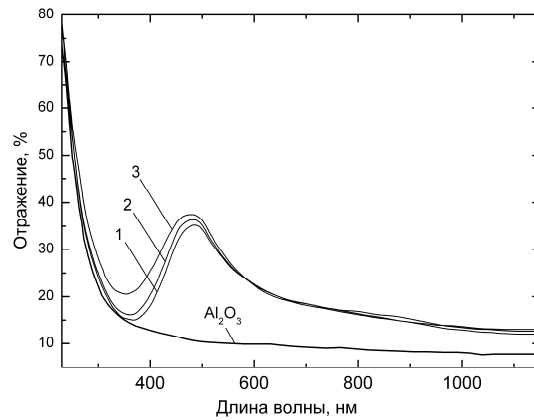


Рис. 4. Спектры отражения необлученного и имплантированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ионами серебра с энергией 30 кэВ, дозой  $3.75 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и различными значениями плотности тока в ионном пучке: 3 мкА/см<sup>2</sup> (1); 6 мкА/см<sup>2</sup> (2) и 10 мкА/см<sup>2</sup> (3)

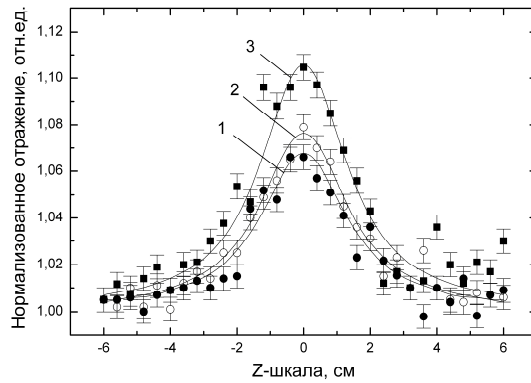


Рис. 5. Зависимость нормализованного отражения  $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$  с наночастицами серебра, синтезированными ионной имплантацией с различными значениями плотности тока в ионном пучке: 3 мкА/см<sup>2</sup> (1); 6 мкА/см<sup>2</sup> (2) 10 мкА/см<sup>2</sup> (1). Сплошными линиями показаны расчетные кривые. Интенсивность лазерного излучения  $4.3 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>

наночастиц меди и  $22222 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 450 \text{ нм}$ , рис. 4) для наночастиц серебра соответственно.

Если рассматривать соотношение (4) для случая однофотонного процесса ( $i = 1$ ), то есть для частоты лазерного излучения  $\omega_{10} = 9398 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ) и данных значений  $\omega_p$ , то получим отрицательные величины  $\Delta\omega_{10}$  (то есть  $n_2 > 0$ ). Данное обстоятельство хорошо согласуется с наблюдаемой самофокусировкой, а также с положительными значениями  $n_2$  и  $\text{Re}\chi^{(3)}$  в образцах  $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1). Однако в образцах  $\text{Cu}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные положительные знаки для  $n_2$  и  $\text{Re}\chi^{(3)}$  оказываются отрицательными (табл. 1). Поэтому для метаматериала с наночастицами меди рассмотрим проявление двухфотонного процесса возбуждения, а именно, подставим в соотношение (4) двухкратную частоту лазерного излучения  $\omega_{20} = 18797 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ). Тогда для  $\text{Cu}:\text{Al}_2\text{O}_3$  отстройка  $\Delta\omega_{20}$  является положительной величиной, а следовательно, значения  $n_2$  и  $\text{Re}\chi^{(3)}$  становятся отрицательными, как и в табл. 1. Отметим, что частота  $\omega_{20}$  оказывается в непосред-

ственной близости от частоты ППР наночастиц меди в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все это позволяет предполагать, что в образцах  $\text{Cu}:\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляется эффект двухфотонного поглощения при облучении их на длине волны лазерного излучения 1064 нм.

Для образцов  $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$  знак  $\Delta\omega_{20}$  вновь оказывается положительным, как и при однофотонном возбуждении, что согласуется с проявлением самофокусировки в эксперименте. Поэтому для наночастиц серебра в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  затруднительно сделать выбор между однофотонным и двухфотонным механизмами возбуждения при облучении на длине волны 1064 нм. Возможно, что в образцах  $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3$  реализуются оба механизма одновременно.

Как видно из табл. 1, сформированные композиционные метаматериалы проявляют нелинейную рефракцию, характеризуемую достаточно высокими значениями  $\text{Re}\chi^{(3)}$  и  $\chi^{(3)}$  ( $\sim 10^{-8}$  ед. СГСЭ) в ближнем ИК спектральном диапазоне, несмотря на то что регистрация проводится при лазерном облучении вне области ППР-поглощения МН. Очевидно, что наблюдаемые оптические нелинейности определяются электронными возбуждениями в МН (оптический Керр-эффект), возникающими при пикосекундных временах лазерного воздействия. Как показывают численные оценки, они не связаны с тепловыми нелинейно-оптическими явлениями в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с МН из-за нагрева образца лазерным излучением. Отсутствие заметного нагревания матрицы объясняется применением в работе лазерных импульсов ультракороткой длительности, а также низкой частотой их следования.

### Заключение

Впервые экспериментально показано, что метаматериал на основе диэлектрика (сапфир), содержащего ионно-синтезированные МН (меди и серебра), проявляет эффект нелинейной рефракции в ближнем ИК-диапазоне на длине волны 1064 нм в поле пикосекундных импульсов вдали от спектрального плазмонного поглощения металлических наночастиц. Показано, что нелинейная рефракция в метаматериале с МН может объясняться эффектом двухфотонного резонанса к частоте плазмонного резонанса наночастиц. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования сформированных композиционных метаматериалов, проявляющих нелинейные эффекты самовоздействия (самофокусировки и самодифракции), в качестве оптического переключателя, работающего на принципе изменения показателя преломления материала  $n_2$  в зависимости от интенсивности лазерного излучения при ультракоротких временах воздействия.

Автор благодарит Немецкий научный фонд им. Александра Гумбольдта за финансовую поддержку. Работа была также поддержана программой ОФН РАН «Новые материалы и структуры».

Автор выражает признательность Р.А. Ганееву и А.И. Ряснянскому (НПО Академприбор, г. Ташкент) за помощь в проведении оптических измерений.

### Summary

*A.L. Stepanov.* Nonlinear-Optical Properties in Near IR-Diapason of Metamaterials Based on Sapphire with Copper and Silver Nanoparticles.

Nonlinear-optical characteristics of metamaterials based on sapphire with ion-synthesized copper and silver nanoparticles were studied. The reflection  $z$ -scan technique operating with 55 pulses of the Nd:YAG laser at the wavelength of 1064 nm was used. The nonlinear refractive coefficients and the real parts of the third-order nonlinear susceptibilities of composite

metamaterials were detected. It was demonstrated that optical Kerr effect is responsible for nonlinear reflection.

**Key words:** metal nanoparticles, nanomaterials, optoelectronics, nonlinear refraction and absorption,  $z$ -scanning, ion implantation.

#### Литература

1. *Wong H.* The road to miniaturization // *Physical World*. – 2005. – V. 19. – P. 40–44.
2. *Sarychev A.K., Shalaev V.M.* Electrodynamics of metamaterials. – London: World Scientific, 2007. – 248 p.
3. *Haglund Jr. R.F.* Optics of small particles, interfaces and surfaces. V. II / Eds. R.E. Hummel, P. Wissmann. – London: CRC Press, 1974. – P. 192–224.
4. *Kreibig U., Volmer M.* Optical properties of metal clusters. – Berlin: Springer, Berlin 1995. – 456 p.
5. *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. – Cambridge: University Press, 1994. – 266 p.
6. *Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2005. – V. 9. – P. 109–129.
7. *Martinelli M., Gomes L., Horowicz R.J.* // Sensitivity-enhanced reflection  $z$ -scan by oblique incidence of a polarized beam // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P. 1427–1429.
8. *Reintjes J.F.* Nonlinear-optical parametrical processes liquids and gases. – Orlando: Academic Press, 1984. – 466 p.

Поступила в редакцию  
28.12.08

---

**Степанов Андрей Львович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационной физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: *anstep@kfti.knc.ru*